

DERWENT-ACC-NO: 1979-54640B

DERWENT-WEEK: 197930

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Transparent co-polyamide powder coatings -  
based on lauro lactam co-polyamide and silicic acid of  
specified grade

INVENTOR: MUELLER, K A

PATENT-ASSIGNEE: CHEM WERKE HUELS AG [CHEM] , FELDMANN R [FELDI]

PRIORITY-DATA: 1978DE-2817027 (April 19, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
DE 2817027 B	July 19, 1979	N/A
000 N/A		
DE 2960604 G	November 12, 1981	N/A
000 N/A		
EP 4859 A	October 31, 1979	G
000 N/A		
EP 4859 B	August 12, 1981	G
000 N/A		
JP 55500236 A	April 24, 1980	N/A
000 N/A		
WO 7900946 A	November 15, 1979	D
000 N/A		

DESIGNATED-STATES: CH DE FR GB IT CH DE FR GB IT JP US

CITED-DOCUMENTS: DE 1047425; DE 1273195 ; DE 1944619

INT-CL (IPC): C08G069/46, C08J003/12 , C08K003/36 , C08L077/00 ,  
C09D003/70 , C09D005/42 , C09J003/12

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2817027B

BASIC-ABSTRACT:

Transparent copolyamide powder coating compsns. are made by low temp.  
milling

of copolyamides contg.  $\geq 30$  wt.% lauro lactam,  $\geq 10$  wt.% residues of aliphatic 4-12C acids and equivalent residues of aliphatic or cyclic 4-12C diamines, prep'd. by hydrolytic lactam polymerisation.

Improvement is that copolyamide, 0.01- <0.15 wt.% (on copolyamide) of powdered silicic acid is distributed in the compsn. The silicic acid used may be obt'd.

by milling, with a HET surface pf  $380 + 30$  m<sup>2</sup>/g and an average prim. particle

size of 7  $\mu$ m, or by pptn., with a surface of  $190 + 20$  m<sup>2</sup>/g and an average size

of 18  $\mu$ m. The milled powder is then adjusted to the required particle size distribution.

Addn. of the specific grades of silicic acid gives copolyamide powder coatings with excellent spraying properties, which form hard, transparent, fault-free coatings. The coatings are esp. useful for application to metal substrates, esp. as protective oxidn.-resistant coatings on fittings such as door- and window handles, signs, etc., of aluminium or brass.

TITLE-TERMS: TRANSPARENT CO POLYAMIDE POWDER COATING BASED  
LAUROLACTAM CO  
POLYAMIDE SILICIC ACID SPECIFIED GRADE

ADDL-INDEXING-TERMS:  
AMIDE

DERWENT-CLASS: A23

CPI-CODES: A05-F02; A05-F03; A08-M09; A12-S09;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0013 0037 0204 0205 0214 0226 1283 1405 1448 1450  
1452 1454

1719 1723 1727 1810 1831 2064 2071 2148 2152 2218 2326 2331 2394 2420  
2422 2424

2426 2439 2542 2557 2559 2595 2599 2622 2651 2653 2692 2728 2835

Multipunch Codes: 011 02& 028 038 075 141 155 157 159 160 161 162 174  
175 192

193 194 206 207 208 228 229 23- 247 262 274 297 308 310 344 346 351  
368 386 392

393 398 402 417 431 432 434 47& 477 479 512 516 523 541 551 560 561  
575 592 593  
595 610 613 721

⑤

Int. Cl. 2:

**C 09 D 3/70**

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 09 D 3/40

C 09 D 3/42

C 09 D 5/42

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DE 28 17 027 B 1**

⑪

## **Auslegeschrift 28 17 027**

⑫

Aktenzeichen: P 28 17 027.6-43

⑬

Anmeldetag: 19. 4. 78

⑭

Offenlegungstag: —

⑮

Bekanntmachungstag: 19. 7. 79

⑳

Unionspriorität:

㉔ ㉓ ㉒ —

㉔

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von transparenten Beschichtungspulvern aus Copolyamiden

㉕

Anmelder: Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl

㉖

Erfinder: Feldmann, Rainer, Dr.; Müller, Karl-Adolf, Dr.; 4370 Marl

㉗

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
Nichts ermittelt

**DE 28 17 027 B 1**

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von transparenten Beschichtungspulvern aus bei tiefen Temperaturen zu Pulvern gemahlenen Copolyamiden, die mindestens 30 Gewichtsprozent Laurinlactam sowie mindestens 10 Gewichtsprozent Reste von aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und äquivalente Reste von verzweigten aliphatischen oder cyclischen Diaminen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen enthalten, und die durch hydrolytische Lactampolymerisation erhalten worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß man in den Copolyamiden vor oder nach dem Mahlen in Mengen von 0,01 bis kleiner als 0,15 Gewichtsprozent, bezogen auf die Copolyamide, pulverförmige Kieselsäure verteilt, wobei bei einer durch Mahlen erhaltenen Kieselsäure deren Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode,  $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$  und die mittlere Größe der Primärteilchen 7 nm, bei einer durch Fällern erhaltenen Kieselsäure die Oberfläche entsprechend  $190 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$  und die mittlere Größe der Primärteilchen 18 nm beträgt, und das gemahlene Pulver auf die gewünschte Korngrößenverteilung einstellt.
2. Verwendung der Beschichtungspulver nach Anspruch 1 zum Beschichten von metallischen Formkörpern.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von transparenten Beschichtungspulvern aus bei tiefen Temperaturen zu Pulvern gemahlenen Copolyamiden, die mindestens 30 Gewichtsprozent Laurinlactam sowie mindestens 10 Gewichtsprozent Reste von aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und äquivalente Reste von verzweigten aliphatischen oder cyclischen Diaminen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen enthalten, und die durch hydrolytische Lactampolymerisation erhalten worden sind.

Die Herstellung von Polyamidpulvern ist grundsätzlich bekannt. Sie werden erhalten durch Fällern des Polyamids aus Lösungen oder Mahlen des Polyamidgranulats, vorzugsweise bei tiefen Temperaturen unter einer Inertgasatmosphäre. Es ist auch bekannt, die Beschichtungspulver in verschiedener Weise zu variieren. Jedoch hat es sich herausgestellt, daß es notwendig ist, die Herstellung der Polyamidpulver und deren Korngröße auf die Art der Verwendung abzustimmen.

Aus der DE-OS 26 31 231 ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Beschichtungspulvern aus Copolyamiden bekannt, die mindestens 30 Gewichtsprozent Laurinlactam enthalten. Diese Beschichtungspulver werden erhalten, indem man die Copolyamide vor dem Kaltmahlen einer molekülorientierenden Behandlung unterwirft und nach dem Mahlen auf eine bestimmte Korngrößenverteilung sichtet. Diese Pulver sind insbesondere geeignet zum Beschichten von Glasflaschen. Dieses Verfahren ist insoweit noch nicht vollbefriedigend, weil die molekülorientierende Vorbehandlung langwierig und aufwendig ist.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Beschichtungspulvern zur Verfügung zu stellen, die sich problemlos auftragen lassen und zu glatten Überzügen führen, die eine

ausreichende Beständigkeit gegenüber heißen alkalischen Reinigungsmitteln aufweisen, die sich jedoch einfacher herstellen lassen. Die Lösung dieser Aufgabe gelingt dadurch, daß man in den Copolyamiden vor oder nach dem Mahlen in Mengen von 0,1 bis kleiner als 0,15 Gewichtsprozent, bezogen auf die Copolyamide, pulverförmige Kieselsäure verteilt, wobei bei einer durch Mahlen erhaltenen Kieselsäure deren Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode,  $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$  und die mittlere Größe der Primärteilchen 7 nm, bei einer durch Fällern erhaltenen Kieselsäure die Oberfläche entsprechend  $190 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$  und die mittlere Größe der Primärteilchen 18 nm beträgt, und das gemahlene Pulver auf die gewünschte Korngrößenverteilung einstellt.

Derart ausgewählte Beschichtungspulver lassen sich wesentlich einfacher herstellen. Sie können einwandfrei versprüht werden und ergeben fehlerfreie glatte Schichten, deren Transparenz und Haftfähigkeit auch nach wiederholter Einwirkung von heißen alkalischen Reinigungsmitteln noch gut ist.

Geeignete Copolyamide sind solche, die mindestens 30 Gewichtsprozent Laurinlactam enthalten. Vorteilhaft liegt der Anteil an Laurinlactam zwischen 30 und 80, vorzugsweise zwischen 35 und 60 Gewichtsprozent. Neben Laurinlactam enthalten die Copolyamide einen oder mehrere Reste von  $\omega$ -Aminosäuren mit 4 bis 11 Kohlenstoffatomen, wie Caprolactam, Capryllactam, Aminoundecansäure und/oder Reste von aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und äquivalente Reste von aliphatischen oder cyclischen Diaminen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und mindestens 10 Gewichtsprozent Reste von aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und von verzweigten aliphatischen oder cyclischen Diaminen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Trimethylhexamethyldiamin, Isophorondiamin.

Vorteilhaft beträgt der Anteil der zuletzt genannten, verzweigte Diamine enthaltenden Komponente 10 bis 40 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 bis 25 Gewichtsprozent.

Insbesondere werden als Copolyamide mindestens Terpolyamide eingesetzt. Beispielsweise seien genannt Copolyamide aus:

- 30 bis 80 Gewichtsprozent Laurinlactam,
- 10 bis 40 Gewichtsprozent Trimethylhexamethyldiamin und/oder Isophorondiamin und die äquivalente Menge an aliphatischen offenkettigen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und
- 10 bis 40 Gewichtsprozent an Resten von  $\omega$ -Aminosäuren mit 4 bis 11 Kohlenstoffatomen und/oder unverzweigten aliphatischen Diaminen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und äquivalenten Mengen an aliphatischen offenkettigen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen.

Besonders geeignet sind solche Copolyamide, in welchen die beiden Diamine Trimethylhexamethyldiamin und Isophorondiamin in etwa äquimolaren Mengen enthalten sind.

Beispielsweise seien besonders genannt:

Copolyamid aus 58,8 Gewichtsprozent Laurinlactam, 16,9 Gewichtsprozent Caprolactam, 12,1 Gewichtsprozent Adipinsäure, 6,3 Gewichtsprozent Isophorondi-

amin und 5,9 Gewichtsprozent Trimethylhexamethylen-  
diamin, Copolyamid aus 57,6 Gewichtsprozent Laurin-  
lactam, 10 Gewichtsprozent Caprolactam, 16,1 Ge-  
wichtsprozent Adipinsäure, 8,4 Gewichtsprozent Iso-  
phorondiamin und 7,9 Gewichtsprozent Trimethylhexa-  
methylen-diamin, Copolyamid aus 53,4 Gewichtsprozent  
Laurinlactam, 8 Gewichtsprozent Caprolactam, 10  
Gewichtsprozent Isophorondiamin, 9,5 Gewichtspro-  
zent Trimethylhexamethylen-diamin, 19,1 Gewichtspro-  
zent Adipinsäure.

Die Herstellung der Copolyamide erfolgt durch die  
bekannte hydrolytische Polykondensation bei Tempera-  
turen zwischen 250 und 300°C und gegebenenfalls in  
Gegenwart der bekannten kettenregelnden Substanzen,  
wie Adipinsäure und Phosphorsäure. Die Werte für  $\eta_{rel}$   
liegen üblicherweise zwischen 1,45 und 1,65 (gemessen  
in m-Kresol bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml  
bei 25°C).

Für das Herstellen der Pulver ist ausschließlich das  
sogenannte Kaltmahlverfahren geeignet. Die Granulate  
werden hierbei unter einer Inertgasatmosphäre, vor-  
zugsweise nach Vorkühlung in flüssigem Stickstoff,  
gemahlen, so daß das gemahlene Pulver mit einer  
Temperatur zwischen -50 und 0°C, vorzugsweise  
zwischen -40 und -20°C, die Mühle verläßt.

Je nach Verarbeitungsmethode werden die Pulver auf  
eine bestimmte Korngrößenverteilung gebracht; das  
geschieht üblicherweise durch Sieben oder Sichten,  
wobei die geeigneten Fraktionen erhalten werden. Bei  
einer Verarbeitung nach dem elektrostatischen Verfah-  
ren oder elektrostatischen Wirbelsinterverfahren müs-  
sen 100 bis >50% des Pulvers einen Kornanteil  
zwischen 30 und 100 µm besitzen und 0 bis <50% einen  
Kornanteil unter 30 µm. Der Feinanteil soll demnach  
maximal <50% betragen, vorzugsweise 20 bis 40%.  
Größere Anteile (größer als 100 µm) dürfen nicht  
vorhanden sein. Bei Polyamidpulvern, die nach dem  
Wirbelsinterverfahren verarbeitet werden, ist dagegen  
eine Korngrößenverteilung zwischen 30 und 300,  
vorzugsweise zwischen 60 und 250 µm einzustellen.

Die pulverförmigen Kieselsäuren können vor dem  
Mahlen den Granulaten zugemischt werden. Dies kann  
durch Mischen oder Auftrommeln geschehen. Es ist  
aber auch möglich, sie erst den gemahlene Pulvern  
zuzumischen. Die pulverförmigen Kieselsäuren erfor-  
dern eine Auswahl nach Art und Menge. Die zugesetzte  
Menge muß, bezogen auf die Copolyamide, kleiner als  
0,15 Gewichtsprozent betragen. Die optimale Menge  
beträgt 0,02 bis 0,1, bevorzugt 0,03 bis 0,08 Gewichtspro-  
zent. Außerdem ist die Oberfläche und die mittlere  
Größe der Primärteilchen der eingesetzten Kieselsäure-  
pulver kritisch hinsichtlich der Herstellungsmethode der  
Kieselsäurepulver. Gefällte Kieselsäurepulver sollen  
eine Oberfläche von  $190 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$  besitzen, bestimmt  
nach der BET-Methode (Brinauer, Emmet und  
Teller J. Am. Chem. Soc. 60, 309 [1938]). Die mittlere  
Größe der Primärteilchen soll 18 nm betragen (End-  
ter, Gebauer, Optik 13, 97-101 [1956]). Bei  
gemahlene Kieselsäurepulvern liegen die entsprechen-  
den Werte bei  $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$  und 7 nm. Bevorzugt  
werden die gefällten Kieselsäurepulver eingesetzt. Es ist  
zwar bekannt, daß erst durch Zusatz von  $\geq 0,2$   
Gewichtsprozent Kieselsäurepulver die Wirbelbarkeit  
von Thermoplastpulvern und deren Fließfähigkeit zu  
verbessern. Die mit solchen Pulvern erhaltenen  
Überzüge haben jedoch ein unruhiges und narbiges  
Aussehen. Nur durch die Auswahl nach Art und Menge  
der eingesetzten Kieselsäurepulver, als auch durch

Auswahl der Copolyamide, gelingt es, sowohl einwand-  
freie Überzüge als auch gutes Wirbeln und Fließen der  
Pulver zu erreichen. Die nach der Erfindung erhaltenen  
Beschichtungspulver ergeben einwandfreie, harte,  
transparente Überzüge, die insbesondere zum Beschich-  
ten von metallischen Formkörpern eingesetzt werden,  
z. B. Beschlägen, wie Tür- oder Fenstergriffe, oder  
beschrifteten Formkörpern, wie Türschilder, insbeson-  
dere aus Aluminium und Messing. Diese Teile werden  
damit gegen oxidative Angriffe bzw. Anlaufen ge-  
schützt. Die Beschichtungsmittel haben gegenüber den  
bisher üblichen Lacken den besonderen Vorzug, daß  
nicht mit Lösungsmitteln gearbeitet werden muß und  
der Überzug wesentlich haltbarer ist gegen Abreiben als  
z. B. durch Lackieren erhaltene dünne Überzüge.

Die aufgetragenen Überzüge haben im allgemeinen  
eine Dicke von 80 bis 500, insbesondere von 80 bis  
400 µm.

Die Erfindung ist nachstehend anhand von Ausführ-  
ungsbeispielen näher erläutert. Die  $\eta_{rel}$  Lösungsviskosi-  
täten wurden bei 25°C in m-Kresol bei einer  
Konzentration von 0,5 g/100 ml gemessen.

#### Beispiel 1

Ein Copolyamid, das aus 58,8 Gewichtsprozent  
Laurinlactam, 16,9 Gewichtsprozent Caprolactam, 12,1  
Gewichtsprozent Adipinsäure, 5,9 Gewichtsprozent  
Trimethylhexamethylen-diamin, 6,3 Gewichtsprozent  
Isophorondiamin und in Gegenwart von 0,05 Gewichts-  
prozent Phosphorsäure durch hydrolytische Polymeri-  
sation hergestellt worden ist, und mit einem  $\eta_{rel}$  von 1,5  
(gemessen in 0,5%iger Lösung Methakresol bei 25°C),  
wird mit Kühlung durch flüssigen Stickstoff (-190°C)  
vorgekühlt und bei -35°C (Temperatur des Mahlguts)  
gemahlen. Das Grobpulver > 250 µm wird abgesiebt. In  
dieses Pulver wird in einem Schnellmischer 0,05  
Gewichtsprozent einer gemahlene Kieselsäure mit  
einer Oberfläche von  $300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$  eingemischt. Das  
Pulver wirbelt und fließt gut, zeigt bei der Wirbelsinter-  
beschichtung glatte Oberflächen mit ausgezeichneter  
Transparenz. Die Beschichtung besitzt eine gute  
Beständigkeit beim Heißwassertest.

#### Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, nur daß anstelle  
der gemahlene 0,1 Gewichtsprozent einer gefällten  
Kieselsäure mit  $190 \text{ m}^2/\text{g}$  zugemischt werden. Es wird  
ein Pulver mit dem gleich guten Fließ- und Beschich-  
tungseigenschaften wie in Beispiel 1 erhalten.

#### Beispiel 3

Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, nur daß 0,05  
Gewichtsprozent einer gefällten Kieselsäure mit  
 $190 \text{ m}^2/\text{g}$  Oberfläche zugemischt werden. Auch hier  
wird ein Pulver mit guter Wirbelbarkeit erhalten, das  
Beschichtungen mit sehr guter Transparenz, guter  
Heißwasserbeständigkeit und noch glatteren Oberflä-  
chen als in den Beispielen 1 und 2 ergibt.

#### Vergleichsbeispiel 1

Ein wie in Beispiel 1 hergestelltes Copolyamid aus 60  
Gewichtsprozent Laurinlactam, 25 Gewichtsprozent  
Caprolactam und 15 Gewichtsprozent Adipinsäure-He-  
xamethylen-diaminsalz mit einem  $\eta_{rel}$  von 1,5 wird, wie in  
Beispiel 1 beschrieben, in ein Pulver umgewandelt. In

dieses Pulver werden im Schnellmischer 0,2 Gewichtsprozent einer gemahlten Kieselsäure mit einer Oberfläche von  $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$  eingemischt. Das Pulver zeigt ein gutes Wirbelverhalten, die Beschichtungen haben jedoch unruhige Oberflächen bei nicht ausreichender Transparenz. Die Beständigkeit gegenüber heißem Wasser ist befriedigend.

#### Vergleichsbeispiel 2

Ein in gleicher Weise hergestelltes Copolyamid aus 36 Gewichtsprozent Laurinlactam, 32 Gewichtsprozent Caprolactam und 32 Gewichtsprozent Adipinsäurehexamethyldiaminsalz mit einem  $\eta_{\text{rel}}$  von 1,6 wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, in ein Pulver umgewandelt. In dieses Pulver werden im Schnellmischer 0,2% einer gemahlten Kieselsäure mit einer Oberfläche von  $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$  eingemischt. Das Pulver zeigt ein gutes Wirbelverhalten, die Beschichtungen haben eine gute Transparenz, bei allerdings nicht befriedigender Oberfläche und ungenügender Heißwasserbeständigkeit.

#### Vergleichsbeispiel 3

In ein wie in Beispiel 1 beschrieben hergestelltes Copolyamidpulver werden in einem Schnellmischer 0,2 Gewichtsprozent einer gefällten Kieselsäure mit einer Oberfläche von  $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$  eingemischt. Das Pulver wirbelt gut und gibt beim Wirbelsinterauftrag Beschichtungen mit sehr guter Transparenz, guter Heißwasserbeständigkeit, aber nicht befriedigender Oberflächenqualität.

#### Vergleichsbeispiel 4

In ein wie in Beispiel 1 beschrieben hergestelltes Copolyamidpulver werden in einem Schnellmischer 0,05 Gewichtsprozent einer gefällten Kieselsäure mit einer Oberfläche von  $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$  eingemischt. Das Pulver wirbelt schlecht und gibt beim Wirbelsinterauftrag Beschichtungen mit schlechten Oberflächen, aber sehr guter Transparenz und guter Heißwasserbeständigkeit. Die Ergebnisse der Beispiele und Vergleichsbeispiele sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

Copolyamid	Kieselsäure		Oberfläche $\text{m}^2/\text{g}$	Menge Gew.-%	Pulver Wirbeln/ Fließen	Beschichtung		
	gefällt	gemahlen				Oberfläche	Transparenz	Beständigkeit gegen heißes Wasser
Beispiel 1		×	$300 \pm 30$	0,05	+	+	++	+
Beispiel 2	×		190	0,1	+	+	++	+
Beispiel 3	×		190	0,05	+	++	++	+
Vergleichs- beispiel 1		×	$200 \pm 25$	0,2	+	—	—	○
Vergleichs- beispiel 2		×	$200 \pm 25$	0,2	+	—	+	—
Vergleichs- beispiel 3		×	$200 \pm 25$	0,2	+	—	++	+
Vergleichs- beispiel 4		×	$200 \pm 25$	0,05	—	—	++	+
Bewertung:	++ sehr gut + gut ○ befriedigend — nicht befriedigend							

ORIGINAL INSPECTED